

## Monoolefinic C5 mononitriles, method for the production and the use thereof

**Publication number:** DE19652273

**Publication date:** 1998-06-18

**Inventor:** SIEGEL WOLFGANG DR (DE); MUNDINGER KLAUS DR (DE); MEYER GERALD DR (DE); FISCHER JAKOB DR (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**






**- International:** C07C253/10; C07C255/04; C07C255/07; C07C253/00; C07C255/00; (IPC1-7): B01J31/22; C07C255/07; C07B35/02; C07C253/10; C07C255/04

**- european:** C07C253/10

**Application number:** DE19961052273 19961216

**Priority number(s):** DE19961052273 19961216

**Also published as:**

 WO9827054 (A1)  
 EP0944585 (A1)  
 US6197992 (B1)  
 EP0944585 (A0)  
 CA2275164 (A1)

more >>

**Report a data error here**

### Abstract of DE19652273

The present invention relates to a method for producing mixtures of monoolefinic C5-mononitriles with non-conjugated C=C- and CN-bonding by catalytic hydrocyanuration of a 1,3-butadiene-containing hydrocarbon mixture, which is characterized in that initially the proportion of those constituents impairing catalytic hydrocyanuration is reduced in the hydrocarbon mixture, and the mixture obtained thereby is subsequently catalytically hydrocyanurated.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 52 273 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 52 273.0  
㉔ Anmeldetag: 16. 12. 96  
㉓ Offenlegungstag: 18. 6. 98

㉕ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 255/07**  
C 07 C 253/10  
C 07 C 255/04  
C 07 B 35/02  
// B01J 31/22

**DE 196 52 273 A 1**

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
㉘ Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉙ Erfinder:  
Siegel, Wolfgang, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Mundinger, Klaus, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Meyer, Gerald, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Fischer, Jakob, Dr., 85414 Kirchdorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ㉚ Monoolefinische C<sub>5</sub>-Mononitrile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
- ㉛ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und CN-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in dem Kohlenwasserstoffgemisch zunächst den Anteil derjenigen Komponenten, welche die katalytische Hydrocyanierung beeinträchtigen, verringert und das so erhaltene Gemisch anschließend katalytisch hydrocyaniert.

**DE 196 52 273 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft monoolefinische  $C_5$ -Mononitrile, bei denen die  $C=C$ - und die  $C\equiv N$ -Bindung nicht konjugiert sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches und ihre Verwendung als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zu Adipodinitril.

Die Herstellung von Gemischen monoolefinischer  $C_5$ -Mononitrile, die z. B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten, aus reinem 1,3-Butadien ist äußerst unwirtschaftlich, da dieses durch aufwendige extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden muß.

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als  $C_4$ -Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen, die nur durch aufwendige und somit teure verfahrenstechnische Maßnahmen abgetrennt werden können.

Eine Möglichkeit zur Entfernung Acetylenen und Allenen aus Diolefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen besteht in der Teilhydrierung dieser Gemische in Gegenwart von Katalysatoren, die befähigt sind, zwischen diesen Substanzklassen zu differenzieren. So beschreibt die US-A-4,587,369 selektive Hydrierkatalysatoren auf Basis von Pd auf einem Aluminiumoxid-Träger.

Die US-A-4,704,492 beschreibt Cu/Pd-Kontakte als selektive Hydrierkatalysatoren.

Bei bestimmten Verwendungen des Kohlenwasserstoffgemisches ist ein möglichst geringer Verlust an Diolefin, z. B. an 1,3-Butadien, bei gleichzeitig möglichst vollständiger Entfernung der Acetylene erwünscht. Die US-A-4,493,906 beschreibt einen Katalysator auf Basis von fein verteiltem Kupfer auf einem  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Träger, mit dem Acetylen aus einem Butadien-haltigen Gemisch praktisch vollständig entfernt wird und der Butadienverlust im Bereich von höchstens 1% liegt.

1,3-Butadien dient z. B. als wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Adipodinitril, aus dem z. B.  $\alpha,\omega$ -Alkylendiamine, hergestellt werden kann, eine wichtige Komponente für die großtechnische Herstellung von Polyamiden (Nylon). Zur Herstellung dieser Diantine geht man im allgemeinen von entsprechenden Dinitrilen aus und unterwirft diese einer Hydrierung. So verlaufen alle industriell genutzten Verfahren zur Herstellung des 1,6-Diaminohexans über die Zwischenstufe des Adipinsäuredinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1.0 Mio. Tonnen produziert werden. In K. Weissmehl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCN Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;
2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
3. die Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozeß; und
4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.

Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile und Methylbutennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30–150°C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphin- bzw. Phosphit-Liganden und Metallsalz-Promotoren verwendet. In dem oben genannten Review findet sich kein Hinweis auf eine mögliche Brauchbarkeit eines industriellen  $C_4$ -Schnittes anstelle von reinem 1,3-Butadien als Edukt.

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin- und Phosphit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet, die eine hohe Produktselektivität, verbesserte Umsätze und verringerte Reaktionszeiten ermöglichen. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Allgemein läßt sich die Reaktion in die drei Schritte gliedern: 1. Synthese von Mononitrilen durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien; 2. Isomerisierung; 3. Synthese von Dinitrilen. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch aus 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, wobei die Selektivität bezüglich des linearen 3-Pentennitrils in Abhängigkeit vom verwendeten zum Katalysator etwa 70 bis 90% beträgt. Wird dieser erste Reaktionsschritt in Abwesenheit von Lewis-Säuren durchgeführt, so findet im allgemeinen keine Zweitaddition von Cyanwasserstoff statt und das erhaltene Produktgemisch kann einer Isomerisierung unter Verwendung der gleichen Katalysatorsysteme wie im ersten Reaktionsschritt, diesmal in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie z. B.  $ZnCl_2$ , als Promotor unterzogen werden. Dabei findet zum einen Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril und zum anderen die Isomerisierung von 3-Pentennitril zu den verschiedenen n-Cyannitrilen statt, in dieser Publikation ist erwähnt, daß das thermodynamisch stabilste Isomer, das 2-Pentennitril, bei dem die C,N-Dreifachbindung mit der C,C-Doppelbindung in Konjugation steht, die Reaktion inhibiert, da es als Katalysatorgift wirkt. Die gewünschte Isomerisierung zu 4-Pentennitril wird nur dadurch ermöglicht, daß 3-Pentennitril wesentlich schneller zu 4-Pentennitril als zu 2-Pentennitril isomerisiert wird.

Die EP-A-0 274 401 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von reinem Butadien unter Verwendung eines Nickelkatalysators, der eine Mischung aus Phenyl- und m,p-Tolyl-Phosphitliganden aufweist.

Die EP-A-315 551 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung reiner Diene, wie z. B. 1,3-Butadien, 1,3-Nexadien, etc., unter Katalyse mit einem Ni(0)-Katalysator, der eine Säure als Promotor enthält.

Die US-A-4,434,316 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung der Alkene aus einer Mischung von Alkenen und Alkadienen, wobei die Mischung mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Nickel(0)-Komplexes als Katalysator umgesetzt wird. Dabei reagieren vorzugsweise die Alkadiene unter Bildung der entsprechenden Nitrile und können von den nicht umgesetzten Alkenen abgetrennt werden. Eine solche Alken-Alkadien-Trennung ist z. B. bei technischen Verfahren zur Herstellung von Dinitrilen erforderlich, um die Alkene, die keine Dinitrile bilden können, von den Alkadienen zu trennen. Das beschriebene Verfahren eignet sich zur Trennung von Alkenen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butenen und Propenen von Alkadienen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Propadien, Butadien, Pentadien, Hexadien und Octadien. Die Anwesenheit von acetylenisch und ethylenisch-acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird für das beschriebene Trennungsverfahren nicht als nachteilig angesehen. Auf die Möglichkeit zur Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches und speziell eines C<sub>4</sub>-Schnittes aus der Erdölraffination zur Herstellung von C<sub>5</sub>-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion findet sich in der Schrift kein Hinweis.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen besitzen jedoch den Nachteil, daß als unerwünschte Nebenprodukte konjugierte Buten- und/oder Pentennitrile anfallen. Diese sind destillativ nur unzureichend von den nicht-konjugierten Wertprodukten 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril abtrennbar, nicht weiter zu Adipodinitril hydrocyanierbar und stellen außerdem ausgesprochene Katalysatorgifte dar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile bereitzustellen, das die oben geschilderten Nachteile nicht aufweist und eine wirtschaftliche Produktion von Adipodinitril ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs bezeichneten Art gelöst wird wobei man zur Hydrocyanierung ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches im wesentlichen frei von störenden Komponenten, wie Alkinen und 1,2-Dienen ist. Es wurde nämlich überraschenderweise festgestellt, daß die oben beschriebenen Nachteile vermieden werden können, wenn man insbesondere den Anteil von Alkinen und 1,2-Dienen, die bei der Hydrocyanierung die unerwünschten konjugierten Nitrile bilden, in dem zur Hydrocyanierung eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch verringert. Die dabei erfindungsgemäß hergestellten neuen Nitrilgemische eignen sich deshalb z. B. nach weiterer Aufarbeitung und Isomerisierung besonders als Zwischenprodukte für die Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition eines weiteren Äquivalents Cyanwasserstoff.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in dem Kohlenwasserstoffgemisch zunächst den Anteil derjenigen Komponenten, welche die katalytische Hydrocyanierung beeinträchtigen, verringert und das so erhaltene Gemisch anschließend katalytisch hydrocyaniert.

Dabei entfernt man aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon.

Besonders bei der Hydrocyanierung eines C<sub>6</sub>-Schnittes, welcher nicht im wesentlichen frei von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, ist, werden Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C≡N-Bindung steht. Wie bereits zuvor erwähnt, ist aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 bekannt, daß das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C<sub>4</sub>-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken. Unmittelbare Folge davon sind eine deutlich herabgesetzte katalytische Aktivität des homogen vorliegenden Nickelkatalysators, verringerte Umsätze und verringerte Nickelwiederfindungsraten bei der Katalysatorrückgewinnung. Diese Nachteile können, wie im experimentellen Teil gezeigt, vermieden werden.

Insbesondere ist erfindungsgemäß zu beobachten, daß nach selektiver Hydrierung der Alkin- und 1,2-Dienanteile deutlich höhere HCN-Umsätze bei der Hydrocyanierung erzielt werden, die Nickel-Bilanz deutlich verbessert ist und selbst bei geringerem 1,3-Butadien-Überschuß bessere 1,3-Butadien-Umsätze erzielt werden können.

Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein großtechnisch anfallendes Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, das einen hohen Anteil an 1,3-Butadien aufweist. Dazu zählt z. B. der bei der Erdölverarbeitung durch Steamcracken von Naphtha anfallende C<sub>4</sub>-Schnitt, der produktionsbedingt auch immer Alkine und 1,2-Diene enthält. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C<sub>4</sub>-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

Besonders geeignet für die Verwendung im vorliegenden Verfahren ist z. B. ein an 1,3-Butadien angereichertes Gemisch (C<sub>4</sub>-Schnitt), welches einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 43 Vol.-% aufweist. Vorzugsweise werden dabei Gemisch mit einem möglichst hohen Butadiengehalt von mindestens 35 Vol.-%, bevorzugt mindestens 40 Vol.-%, insbesondere mindestens 42 Vol.-% verwendet.

Nach einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein großtechnisch anfallender C<sub>4</sub>-Schnitt verwendet, der die folgenden Kohlenwasserstoffe enthält:

- 10 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 25 bis 47 Vol.-% 1,3-Butadien;
- 10 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 15 bis 30 Vol.-% Isobuten;
- 2 bis 30 Vol.-%, bevorzugt 5 bis 20 Vol.-% 1-Buten;
- 1 bis 20 Vol.-%, bevorzugt 3 bis 15 Vol.-% n-Butan;
- 1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% trans-2-Buten;
- 1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% Isobutan;



1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% cis-2-Buten sowie zusammen etwa 0,1 bis 5,0 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 2,5 Vol.-% Alkine und 1,2-Diene, wie z. B. Vinylacetylen, 1-Butin, Propin, Propadien (Allen) etc., und Spurengase, wie z. B. Propan, Cyclopropan, Propen, iso-Pentan, n-Pentan etc., im Bereich von jeweils etwa 1 bis 500 ppm.

5

Nach einer weiteren speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein großtechnisch anfallender C<sub>4</sub>-Schnitt verwendet, der die folgenden Kohlenwasserstoffe enthält:

- 35 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 43 bis 47 Vol.-% 1,3-Butadien;  
 10 17 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 20 bis 30 Vol.-% Isobuten;  
 8 bis 18 Vol.-%, bevorzugt 11 bis 15 Vol.-% 1-Buten;  
 3 bis 13 Vol.-%, bevorzugt 6 bis 10 Vol.-% n-Butan;  
 1 bis 7 Vol.-%, bevorzugt 3 bis 5 Vol.-% trans-2-Buten;  
 1 bis 5 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 4 Vol.-% Isobutan;  
 15 1 bis 5 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 5 Vol.-% cis-2-Buten;  
 sowie zusammen etwa 0,5 bis 1,4 Vol.-% Alkine und 1,2-Diene, wie z. B. Vinylacetylen, 1-Butin, Propin, Propadien (Allen) etc., und Spurengase, wie z. B. Propan, Cyclopropan, Propen, iso-Pentan, n-Pentan etc., im Bereich von jeweils etwa 5 bis 250 ppm.

- 20 Vorzugsweise wird der C<sub>4</sub>-Schnitt einer selektiven Hydrierung unterzogen, die im wesentlichen nur die enthaltenen Alkine und 1,2-Diene erfaßt. So beträgt der Gesamtanteil an diesen Alkinen und 1,2-Dienen im Kohlenwasserstoff nach der selektiven Hydrierung höchstens noch etwa 1000 ppm, bevorzugt höchstens etwa 800 ppm, insbesondere höchstens etwa 600 ppm. Nach einer speziellen Ausführungsform beträgt der Gesamtanteil an diesen Komponenten nach der Hydrierung höchstens noch 100 ppm. Des weiteren wird vor allem der Anteil an 1,3-Butadien nur wenig verringert, im allgemeinen um höchstens etwa 10 Vol.-%, bevorzugt um höchstens 5 Vol.-%, insbesondere um höchstens 1 Vol.-%.

- 25 Nach einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der selektiven Hydrierung ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das die folgenden Kohlenwasserstoffe enthält:

- 10 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 25 bis 47 Vol.-% 1,3-Butadien;  
 30 10 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 15 bis 30 Vol.-% Isobuten;  
 2 bis 30 Vol.-%, bevorzugt 5 bis 25 Vol.-% 1-Buten;  
 1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% trans-2-Buten;  
 1 bis 20 Vol.-%, bevorzugt 3 bis 15 Vol.-% n-Buten;  
 1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% cis-2-Buten;  
 35 1 bis 15 Vol.-%, bevorzugt 2 bis 10 Vol.-% Isobutan;  
 sowie  
 10 bis 500 ppm 1-Butin;  
 10 bis 1000 ppm Vinylacetylen;  
 10 bis 250 ppm Propadien;  
 40 5 bis 250 ppm Propin;  
 und die oben erwähnten Spurengase im Bereich von jeweils 5 bis 500 ppm.

Nach einer weiteren speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der selektiven Hydrierung ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das die folgenden Kohlenwasserstoffe enthält:

45

- 30 bis 47 Vol.-%, bevorzugt 35 bis 44 Vol.-% 1,3-Butadien;  
 15 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 21 bis 30 Vol.-% Isobuten;  
 15 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 18 bis 22 Vol.-% 1-Buten;  
 4 bis 10 Vol.-%, bevorzugt 6 bis 8 Vol.-% trans-2-Buten;  
 50 1,5 bis 7,5 Vol.-%, bevorzugt 3,5 bis 5,5 Vol.-% n-Butan;  
 1,5 bis 7,5 Vol.-%, bevorzugt 3,3 bis 5,3 Vol.-% cis-2-Buten;  
 0,4 bis 1,4 Vol.-%, bevorzugt 0,7 bis 1,2 Vol.-% Isobutan;  
 sowie  
 100 bis 250 ppm 1-Butin;  
 55 80 bis 250 ppm Vinylacetylen;  
 30 bis 60 ppm Propadien;  
 10 bis 50 ppm Propin;  
 und die oben erwähnten Spurengase im Bereich von jeweils 5 bis 500 ppm.

- Geeignete Katalysatoren für die selektive Hydrierung sind aus dem Stand der Technik bekannt und umfassen übliche  
 60 homogene und heterogene Hydrierkatalysatorsysteme. Vorzugsweise basieren die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Katalysatoren auf einem Übergangsmetall der 8. oder 1. Nebengruppe, wobei vorzugsweise Katalysatoren auf Basis von Ni, Pd, Pt, Ru oder Cu verwendet werden. Insbesondere bevorzugt werden Katalysatoren auf Basis von Cu oder Pd verwendet.

- Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im allgemeinen eine der zuvor genannten Übergangsmetallverbindungen auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als  
 65 Träger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906

beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an den vorbehandelten, teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, und speziell an das darin enthaltene 1,3-Butadien kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Die kontinuierliche Cyanwasserstoffaddition umfaßt formal:

5

- a) Einspeisung von teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff und Hydrocyanierungskatalysator in einen Reaktor,
- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.
- c) Entfernung von nicht umgesetztem Cyanwasserstoff und 1,3-Butadien aus dem umgesetzten Gemisch,
- d) Rückführung des gasförmigen Reaktorausstrags, ggf. nach destillativer Aufarbeitung in den Reaktor,
- e) destillative Aufarbeitung des flüssigen und festen Reaktorausstrags und Rückführung des dabei zurückgewonnenen Katalysators in den Reaktor.

10

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkassade, bevorzugt aus zwei Stufen, oder ein Rohrreaktor verwendet. Für die Schritte a) bis e) gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

15

Schritt a):

Die Einspeisung der drei Komponenten des Reaktionsgemisches, Cyanwasserstoff, teilhydrierter C<sub>4</sub>-Schnitt und Katalysator erfolgt im allgemeinen in separaten Zuläufen nach Maßgaben des jeweiligen Verbrauchs. Wird anstelle eines homogenen Katalysators, der z. B. separat als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel oder gemeinsam mit einem der übrigen Zuläufe in den Reaktor geführt werden kann, ein heterogener Katalysator verwendet, so kann dieser auch in geeigneter Form im Reaktor vorgelegt werden.

20

Schritt b):

Die Umsetzung des teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnittes und speziell die Monoaddition von Cyanwasserstoff an das enthaltene 1,3-Butadien erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck. Dabei liegt die Temperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis etwa 200°C, bevorzugt etwa 70 bis etwa 120°C. Der Reaktionsdruck entspricht im allgemeinen dem von der Reaktionsmischung unter den Reaktionstemperaturen aufgebauten Druck und liegt in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 2 bis 100 bar, insbesondere etwa 5 bis 20 bar.

25

30

Schritt c):

Im Anschluß an die Reaktion werden nichtumgesetztes 1,3-Butadien und Cyanwasserstoff sowie die weiteren im Reaktionsgemisch enthaltenen gasförmigen Komponenten aus dem Reaktionsgemisch entfernt, destillativ getrennt und/oder zurückgeführt (Kreisstrom). Dies kann in bekannter Weise z. B. durch Strippen in einer dafür üblichen Kolonne erfolgen.

Schritt d):

In Abhängigkeit von der Konzentration des noch enthaltenen, nichtumgesetzten 1,3-Butadiens kann der gasförmige Ausstrag, gegebenenfalls nach vorheriger destillativer Aufarbeitung, wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Zur Entfernung der restlichen Blausäure kann das Abgas mit wäßriger Lauge gewaschen werden. Geeignete Waschlagen sind die Alkalihydroxide, wie z. B. KOH und NaOH. Das im Abgas enthaltene 1,3-Butadien-freie C<sub>4</sub>-Gemisch (Raffinat 1) kann der weiteren petrochemischen Aufarbeitung zugeführt werden.

35

40

Schritt e):

Der flüssige und/oder feste Reaktorausstrag wird zur Gewinnung der Wertprodukte 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril sowie zur Rückgewinnung des enthaltenen Katalysators einer destillativen Aufarbeitung unterzogen. Der dabei zurückgewonnene aktive Katalysator wird in den Reaktor zurückgeführt.

Nach einer speziellen Ausführungsform der kontinuierlichen Verfahrensvariante wird eine zweistufige Rührkesselkassade verwendet, wobei die Verweilzeit etwa 10 bis 120 Minuten pro Stufe, bevorzugt etwa 20 bis 60 Minuten pro Stufe beträgt.

45

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an den teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt semikontinuierlich.

Das semikontinuierliche Verfahren umfaßt:

50

- a) Befüllen eines druckfesten Reaktors mit teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff und Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel.
- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

55

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung, z. B. aus Glas, versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

60

Schritt a):

Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

65

Schritt b):

Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 70 bis 120°C. Der Druck

liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 5 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3 Stunden.

Schritt c):

- 5 Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Auf-
- 10 arbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an den teilhydrierten  $C_4$ -Schnitt diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist wird.

15

Geeignete Katalysatoren für die Hydrocyanierung sind aus dem Stand der Technik bekannt und umfassen heterogene und vorzugsweise homogene Katalysatorsysteme. Im allgemeinen basieren die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Katalysatoren auf einem Übergangsmetall der 8. Nebengruppe und umfassen ggf. ein Metallsalz als Promotor. Vorzugsweise wird für die Monoaddition von Cyanwasserstoff ein Katalysatorsystem ohne Zusatz eines Promotors verwendet.

20

Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren mindestens ein homogener Katalysator, ausgewählt unter Salzen oder Komplexverbindungen des Nickels, verwendet. Insbesondere eignen sich  $Ni(0)$ -Komplexe mit Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- oder vorzugsweise Phosphit-Liganden.

Geeignet sind  $Ni$ -, Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- bzw. Phosphit-Komplexe der allgemeinen Formel  $NiL_4$ , worin  $L$  für  $PR_3$ ,  $P(OR)R_2$ ,  $P(OR)_2R$  oder  $P(OR)_3$  steht und  $R$  für einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest, bevorzugt für Phenyl oder m,p-Tolyl, steht. Dabei können auch Gemische unterschiedlicher Reste  $R$  verwendet werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines  $Ni(0)$ -Komplexes, welcher mindestens einen zwei- oder mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- oder Phosphitliganden umfaßt. Geeignete Phosphit-Chelatbildner sind in der WO 96/22968, US-A-5,484,902, WO 96/11182, US-A-5,523,453, WO 95/30680, WO 95/28228 und WO

25

30 95/14659 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die vorgenannten Katalysatoren können gewünschtenfalls in Kombination mit einem Promotor verwendet werden. Vorzugsweise wird als Promotor eine Lewis-Säure, wie z. B.  $AlCl_3$  oder  $ZnCl_2$  verwendet. Bevorzugt werden die Katalysatoren für die Monoaddition zu Cyanwasserstoff ohne Zusatz eines Promotors verwendet.

Gemäß einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann einer der zuvor genannten Liganden im Überschuß als Lösungsmittel verwendet werden. Gegebenenfalls kann auch das Produkt 3-Pentennitril als Lösungsmittel fungieren.

35

Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Molaquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

- 40 1. Herstellung von  $C_5$ -Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butennitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril gebildet werden.
- 45 3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methylglutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.
- 50

Vorteilhafterweise eignen sich die für die erfindungsgemäße Herstellung von monoolefinischen Nitrilen in Schritt 1 bevorzugt verwendeten Nickeiphosphit-Katalysatoren auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3. Nach einer geeigneten Vorgehensweise erfolgt dabei z. B. die Monoaddition nach Schritt 1 in Abwesenheit von Promotoren, z. B. Lewis-Säuren wie  $ZnCl_2$ , die Isomerisierung nach Schritt 2 in Anwesenheit von Lewis-Säuren, wobei die Ausbeute im Hinblick auf 3-Pentennitril optimiert wird und die Zweitaddition in Schritt 3 ggf. unter Ersetzung des  $ZnCl_2$  durch Triphenylbor, um die Selektivität der Reaktion bzgl. Adipinsäuredinitril zu optimieren.

55

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung monoolefinischer  $C_5$ -Nitrile aus einem im wesentlichen Alkin- und 1,2-Dien-freien Kohlenwasserstoffgemisch ermöglicht höhere Cyanwasserstoffumsätze und höhere 1,3-Butadien-Umsätze, als sie bei der Hydrocyanierung eines nichtvorbehandelten  $C_4$ -Schnittes erzielt werden. Dabei liegen die erreichten Reaktionsumsätze bezogen auf Cyanwasserstoff bei mindestens 90%, bevorzugt bei mindestens 95%, insbesondere bevorzugt bei mindestens 98% und speziell bei mindestens 99%. Bei semikontinuierlicher Reaktionsführung werden unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen mit nichtvorbehandeltem  $C_4$ -Schnitt deutlich niedrigere Reaktionsumsätze bezogen auf Cyanwasserstoff erzielt.

60

Bei der für großtechnische Prozesse bevorzugten kontinuierlichen Reaktionsführung werden z. B. unter ansonsten zu dem erfindungsgemäßen Verfahren Identischen Reaktionsbedingungen mit nichtvorbehandeltem  $C_4$ -Schnitt Reaktionsumsätze bezogen auf Cyanwasserstoff im Bereich von etwa 98% erzielt, gegenüber im wesentlichen vollständigen Umsätzen im Bereich von z. B. 99,8% bei der Verwendung von erfindungsgemäß vorbehandeltem  $C_4$ -Schnitt. Da das konti-

65



nuierliche Verfahren unter Zurückführung des aktiven Nickelkatalysators gefahren wird, und der Katalysator dem Reaktionsgemisch nur in geringen Mengen zugeführt wird, hat bereits ein geringfügiger Cyanwasserstoffüberschuß, der aus einem unvollständigen Umsatz resultiert, einen stark negativen Einfluß auf die Nickelbilanz der Reaktion. So weist das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren überraschenderweise eine höhere Katalysatorrückführungsrate und somit längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist auch unter ökologischen Aspekten relevant, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muß. 5

Wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein wie zuvor beschriebener teilhydrierter C<sub>4</sub>-Schnitt einer Hydrocyanierung unterzogen, so wird im wesentlichen nur das 1,3-Butadien monohydrocyaniert. Nach Gasraumanalysen werden die im vorbehandelten C<sub>4</sub>-Schnitt enthaltenen Monoolefine nicht mit Cyanwasserstoff umgesetzt, sondern z. T. isomerisiert. So kann z. B. eine Isomerisierung des enthaltenen 1-Butens zu cis- und trans-2-Buten beobachtet werden. Das erhaltene Produktgemisch umfaßt im allgemeinen isomere Pentennitrile und Methylbutennitrile, wie 3-Pentennitril, 2-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril, etc. 10

Vorzugsweise wird ein hoher Anteil an 4-Pentennitril sowie an zu 4-Pentennitril isomerisierbaren Produkten, wie 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril erhalten. Desweiteren ist der Anteil an konjugiertem 2-Pentennitril, welches als Katalysatorgift wirkt gering und liegt vorzugsweise unterhalb von 1 Gew.-%, insbesondere bei etwa 0,1 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzten C<sub>4</sub>-Schnitt. 15

Das Produktmengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril beträgt im allgemeinen etwa 1,5 : 1 bis 2,5 : 1, bevorzugt 1,8 : 1 bis 2,3 : 1.

Wie Gasraumanalysen belegen, werden bei der Verwendung von nicht teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt für die Hydrocyanierung nicht nur das 1,3-Butadien, sondern auch die enthaltenen Alkine und 1,2-Diene hydrocyaniert, wobei Produkte mit einer C,C-Doppelbindung in Konjugation zur Nitrilfunktion gebildet werden. Aufgrund der Wirkung dieser Verbindungen als Katalysatorgifte sind die Nickelwiederfindungsraten und die Katalysatorstandzeiten niedriger als im erfindungsgemäßen Verfahren. Geringere Katalysatoraktivitäten führen dabei zu niedrigeren Umsätzen. 20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrile. 25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von C<sub>4</sub>-Schnitten wobei man ein 1,3-Butadienhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch, das außerdem wenigstens ein Alkin und/oder 1,2-Dien umfaßt, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein selektiv hydrierter von C<sub>4</sub>-Schnitt mit einem Gesamtanteil an Alkinen und 1,2-Dienen von höchstens 1000 ppm, bevorzugt höchstens 800 ppm, insbesondere höchstens 600 ppm und speziell höchstens 100 ppm. 30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein wie zuvor beschrieben hergestelltes Gemisch von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung oder Isomerisierung katalytisch hydrocyaniert. 35

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele erläutert.

#### Beispiele

Für die folgenden erfindungsgemäßen Beispiele wurde ein teilhydriertes Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches enthält: 40

38,9 Vol.-% 1,3-Butadien,  
22,4 Vol.-% Isobuten,  
19,8 Vol.-% 1-Buten, 45  
4,5 Vol.-% n-Butan,  
7,05 Vol.-% trans-2-Buten,  
0,89 Vol.-% Isobutan,  
4,30 Vol.-% cis-2-Buten,  
159 ppm Vinylacetylen, 50  
214 ppm 1-Butin,  
29 ppm Propin,  
44 ppm Propadien,  
156 ppm i-Pentan,  
45 ppm Cyclopropan 55  
333 ppm Propen,  
6 ppm n-Pentan,  
6 ppm Propan.

Für die folgenden Vergleichsbeispiele wurde ein nicht hydriertes Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches enthält: 60

45,2 Vol.-% 1,3-Butadien,  
22,0 Vol.-% Isobuten,  
12,7 Vol.-% 1-Buten, 65  
8,2 Vol.-% n-Butan,  
3,8 Vol.-% trans-2-Buten,  
2,92 Vol.-% Isobutan,



- 2,64 Vol.-% cis-2-Buten,
- 0,621 Vol.-% Vinylacetylen,
- 0,128 Vol.-% 1-Butin,
- 671 ppm Propin,
- 5 357 ppm Propadien,
- 258 ppm i-Pentan,
- 86 ppm Cyclopropan
- 23 ppm Propen,
- 15 ppm n-Pentan,
- 10 6 ppm Propan.

## Beispiel 1

kontinuierliche Hydrocyanierung von teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt

15

Katalysatorzusammensetzung:

- 25 Gew.-% Tetrakis(tri-m/p-tolylphosphit)Ni(0)
- 60 Gew.-% Tri-m/p-tolylphosphit
- 20 15 Gew.-% 3-Pentennitril/2-Methyl-3-butennitril.

Teilhydrierter C<sub>4</sub>-Schnitt, Katalysatorlösung und Cyanwasserstoff werden in eine zweistufige Rührkesselkaskade eingespeist (Druck: 15 bar, Temperatur Reaktor 1: 102°C, Temperatur Reaktor 2 : 95°C, Verweilzeit: 40 min/Reaktor). Der Austrag wird Blausäure- und Butadien-frei gestrippt, der Gasraum analysiert und der gasförmige Austrag über einen NaOH-Waschturm gefahren. Flüssiger/fester Austrag werden analysiert, destillativ zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators aufgearbeitet und die so erhaltenen Produkte erneut analysiert. Die auf HCN bezogenen Umsätze werden durch Maßanalyse der Reaktorlösungen aus beiden Reaktoren bestimmt. Die Nickelwiederfindungsrate (Rückgewinnung von aktivem Katalysator) wird mittels Elementaranalyse bestimmt.

Nach Gasraumanalyse wird selektiv 1,3-Butadien hydrocyaniert; 1-Buten wird zu cis- und trans-2-Buten isomerisiert. Der relative prozentuale Anteil von i-Buten, i-Butan und n-Butan bleibt vor und nach der Umsetzung im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Vergleichsbeispiel 1

35

kontinuierliche Hydrocyanierung von nicht teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt

Ein nicht teilhydriertes Kohlenwasserstoffgemisch der oben angegebenen Zusammensetzung wird analog zu Beispiel 1 umgesetzt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben.

40

## Vergleichsbeispiel 2

kontinuierliche Hydrocyanierung von nicht teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt

Ein nicht teilhydriertes Kohlenwasserstoffgemisch der oben angegebenen Zusammensetzung wird analog zu Beispiel 1 umgesetzt, wobei die Katalysatoreinspeisung von 2,72 mmol/h auf 4,85 mmol/h erhöht wird. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben.

50

55

60

65

Tabelle 1

kontinuierliche Hydrocyanierung von teilhydriertem und nicht teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt

		Beispiel 1	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2
feeds	Ni-Kat. [mmol/h]	2,76	2,72	4,85
	1,3-Buta- dien (als C <sub>4</sub> -Schnitt) [mmol/h]	483	533	513
	HCN [mmol/h]	414	421	455
Gewichts- verhält- nisse [Gew.-%]	Buta- dien:HCN	1,17:1	1,27:1	1,13:1
	Ni:Ligand	1:14	1:14	1:14
	Turnover- Zahl	151	154	94
	Selektivi- tät bzgl. Butadien [%]	98	97	97
	Produktver- hältnis 3-PN:2-M- 3BN <sup>1)</sup> [Gew.-%]	2,0:1	1,95:1	2,1:1
zurückge- wonnene akt. Kat.- Menge Ni [Gew.-%]		89,0	66,0	80,5
		78,0	61,0	72,1
		90,0	61,3	65,3
Umsatz	HCN [Gew.-%]	>99,8	98,0	99,0

1) 3-PN = 3-Pentennitril, 2-M-3-BN = 2-Methyl-3-butennitril

Wie das erfindungsgemäße Beispiel 1 und die Vergleichsbeispiele 1 und 2 eindeutig belegen ist der Cyanwasserstoffumsatz bei der Verwendung eines selektiv hydrierten Kohlenwasserstoffgemisches höher als bei einem nicht vorbehandelten Gemisch. Weiterhin weist das Beispiel 1 deutlich höhere Nickelwiederfindungsraten als die Vergleichsbeispiele auf. Die Selektivität bzgl. Butadien wird im erfindungsgemäßen Verfahren um etwa 1% gegenüber der Referent erhöht. In Beispiel 1 wurde weniger Butadien (Überschußkomponente) eingesetzt, als bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Dennoch ist Umsatz an HCN (Unterschlußkomponente) höher. Dieser Effekt ist überraschend, da ansonsten mit zunehmender Menge an Überschußkomponente auch der Umsatz an Unterschlußkomponente zunehmen sollte. Auch im Vergleichsbeispiel 2 mit deutlich höherem Katalysatoranteil werden die Ergebnisse von Beispiel 1 nicht erreicht.

Beispiel 2

semikontinuierliche Hydrocyanierung von teilhydriertem C<sub>4</sub>-Schnitt

40 g Toluol,  
20,3 g vorhydrierter C<sub>4</sub>-Schnitt (= 7,9 g 1,3-Butadien),  
4,7 g Katalysatorzusammensetzung, enthaltend:  
25 Gew.-% Tetrakis (tri-m/p-tolylphosphit)Ni(0)  
60 Gew.-% Tri-m/p-tolylphosphit  
15 Gew.-% 3-Pentennitril,

werden in einen mit Glas ausgekleideten Autoklaven gefüllt und 2 h auf 90°C erhitzt. Währenddessen werden 3.2 g

HCN und 40 g Toluol zudosiert. Anschließend läßt man 2 h bei 90°C nachreagieren.

Umsatz (nach Maßanalyse der nicht umgesetzten HCN): 98,0%

Ausbeute (nach Integration des eGaschromatogramms) 98,8% bzgl. HCN.

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisches, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in dem Kohlenwasserstoffgemisch zunächst den Anteil derjenigen Komponenten, welche die katalytische Hydrocyanierung beeinträchtigen, verringert und das so erhaltene Gemisch anschließend katalytisch hydrocyaniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig entfernt, die bei katalytischer Hydrocyanierung Produkte ergeben, die die Aktivität des Hydrocyanierungskatalysators verringern.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vor der Hydrocyanierung teilweise oder vollständig entfernten Komponenten ausgewählt sind unter Alkinen, 1,2-Dienen und Gemischen davon.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenwasserstoffgemisch mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators umsetzt, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene mit hoher Selektivität zu hydrieren, ohne den Gehalt an 1,3-Butadien wesentlich zu verringern.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Hydrierungskatalysator verwendet, der mindestens ein Übergangsmetall der 8. oder 1. Nebengruppe, bevorzugt Cu oder Pd, gegebenenfalls auf einem Träger, umfaßt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, einsetzt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch einen C<sub>4</sub>-Schnitt aus der Erdölverarbeitung einsetzt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt, das 10 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 25 bis 47 Vol.-% 1,3-Butadien sowie zusammen etwa 0.1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 2,5 Vol.-% Alkine und/oder 1,2-Diene umfaßt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtanteil an Alkinen und 1,2-Dienen im Kohlenwasserstoffgemisch durch die Hydrierung auf höchstens 1000 ppm, bevorzugt höchstens 800 ppm, insbesondere höchstens 600 ppm und speziell höchstens 100 ppm Verringert wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der 1,3-Butadiengehalt im Kohlenwasserstoffgemisch durch die Hydrierung um höchstens 10 Vol.-%, bevorzugt um höchstens 5 Vol.-%, insbesondere um höchstens 1 Vol.-% verringert wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanwasserstoffaddition kontinuierlich erfolgt, wobei man:
  - a) das vorbehandelte Kohlenwasserstoffgemisch, Cyanwasserstoff und einen Katalysator, nach Maßgabe ihres Verbrauchs, in einen Reaktor einspeist,
  - b) das Gemisch bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck umsetzt,
  - c) das Gemisch nach seiner Umsetzung im wesentlichen von Cyanwasserstoff und Butadien befreit,
  - d) den gasförmigen Reaktorausstrag gegebenenfalls nach destillativer Aufarbeitung in den Reaktor zurückführt,
  - e) den flüssigen und festen Reaktorausstrag destillativ aufarbeitet und dabei zurückgewonnenen Katalysator in den Reaktor zurück führt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktor eine Ruhrkesselkaskade, bevorzugt aus zwei Stufen, oder einen Rohrreaktor verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zweistufige Ruhrkesselkaskade verwendet, wobei die Verweilzeit etwa 10 bis 120 min pro Stufe, bevorzugt etwa 20 bis 60 min pro Stufe beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanwasserstoffaddition semi-kontinuierlich erfolgt, wobei man:
  - a) einen druckfesten Reaktor mit dem vorbehandelten Kohlenwasserstoffgemisch, Cyanwasserstoff und einem Katalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel befüllt,
  - b) das Gemisch bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck umsetzt und Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, und
  - c) zur Vervollständigung des Umsatzes nachreagieren läßt und anschließend aufarbeitet.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanwasserstoffaddition diskontinuierlich erfolgt, wobei man in einem Verfahren nach Anspruch 14 in Stufe b) keinen Cyanwasserstoff einspeist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Cyanwasserstoff über einen Zeitraum von 30 min bis 5 Stunden, bevorzugt 1 Stunde bis 3 Stunden zudosiert und anschließend 0 min bis 5 Stunden, bevorzugt 1 Stunde bis 3 Stunden nachreagieren läßt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrocyanierung bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 120°C. und bei einem Druck von 1 bis 200 bar, bevorzugt 5 bis 20 bar erfolgt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrocyanierungskatalysator einen Katalysator verwendet, der mindestens ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe umfaßt.



19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man einen homogenen Katalysator, ausgewählt unter Salzen oder Komplexverbindungen des Nickels verwendet, wobei die Liganden der Komplexverbindung unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Trialkylphosphinen, Trialkylphosphiniten, Trialkylphosphoniten, Trialkylphosphiten, Triarylphosphinen, Triarylphosphiniten, Triarylphosphoniten, Triarylphosphiten sowie zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden. 5
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich zur Cyanwasserstoffaddition auch die Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung des Kohlenwasserstoffgemisches und/oder der Nitrile katalysiert.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsumsatz, bezogen auf Cyanwasserstoff, mindestens 90%, bevorzugt mindestens 95%, insbesondere bevorzugt mindestens 98% beträgt. 10
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Produktgemisch erhält, welches isomere Pentennitrile und Methyibutennitrile, wie 3-Pentennitril, 2-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril umfaßt.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril 1,5 : 1 bis 2,5 : 1, bevorzugt 1,8 : 1 bis 2,3 : 1 beträgt. 15
24. Gemische monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23.
25. Verfahren zur selektiven Hydrierung von C<sub>4</sub>-Schnitten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,3-Butadienhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch, das außerdem wenigstens ein Alkin und/oder 1,2-Dien umfaßt, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt. 20
26. Selektiv hydrierter C<sub>4</sub>-Schnitt, mit einem Gesamtanteil an Alkinen und 1,2-Dienen von höchsten 1000 ppm, bevorzugt höchstens 800 ppm, insbesondere höchstens 600 ppm und speziell höchstens 100 ppm.
27. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 hergestelltes Gemisch von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung oder Isomerisierung katalytisch hydrocyanisiert. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -